

---

 総 説
 

---

## 当社における水銀法食塩電解技術の進歩

 小 山 芳 雄  
 矢 守 勝 二  
 鑑 江 隆 二

## Development of Toyo Soda Mercury Cell for Chlor-alkali

 Yoshio Koyama  
 Katsuji Yamori  
 Ryuji Kanko

During the past ten years since Toyo Soda mercury-process electrolytic Chlor-alkali plant began operation, the constant researches which have been carried out in the technological development have brought Toyo Soda's technology in this field up to the standard of the world level. Numerous problems still remain, however, in the path in order to raise Toyo Soda's standard still further technologically.

The present paper presents Toyo Soda Mercury-Process Electrolytic Chlor-alkali Plant as it is today, tracing the technological development it has achieved in this connection.

## 1. ま え が き

水銀法食塩電解工業の歴史は古く、1890年頃イギリスの Castner およびオーストリアの Kellner により特許が取られ、1897年イギリスで工業化が行われたことに始まる。また隔膜法もこれと前後してドイツにおいて工業化された。

一方、わが国においても古くから食塩電解に関する研究は行われていて、1915年(大正4年)保土谷曹達(株)において隔膜法が、1916年(大正5年)大阪曹達(株)において水銀法が操業されるにいたった。その後、わが国の電解ソーダ工業はその規模において欧米の諸国に劣るとはいえ、年々進歩の道をたどってきた。特にわが国は原料塩を外国から輸入しなければならないこと、また近海塩は品質が悪いというハンディキャップを負っている。しかし、このことがわが国の電解ソーダ工業の技術の進歩を促進したと見ることもできる。

このようなわが国の電解ソーダ工業の歴史の中で、当社は、1936年(昭和11年)にアンモニア・ソーダ法によるカセイソーダ、ソーダ灰の生産を開始した。1943年

(昭和18年)には隔膜法電解工場を新設し、塩素の生産にのりだした。しかし当時は塩素の需要も極く限られた範囲のものであった。ところが、第二次大戦後ドイツの水銀法電解の技術が公開されることにより、欧米をはじめとして、わが国においても水銀法電解に関する新しい研究が開始され、優秀な電解ソウが工業化された。

このような情勢のもとに、当社においても水銀法電解の研究を開始し、1956年(昭和31年)に第一水銀電解工場の操業を始めた。その後、当工場は増設を重ね、通電電流も当初の24KAから32KAと増加した。この間将来の増設に備えて、電解ソウのスケールアップ、生産原単位の向上、操業の合理化を目的に独自の研究を進め水銀法電解の技術の進歩をはかった。そして1961年(昭和36年)にはこれらの成果をもとにして、山陽パルプ(株)岩国工場に当社の技術による電解工場を建設し、他方では初の100KAの大型電解ソウによる第二水銀電解工場の新設を行った。当工場はさらに、1964年(昭和39年)当時わが国における最大電流容量の140KA電解ソウにより、一列の塩素日産能力150トンの世界的レベルの電解工場として増設を完了した。

2. 隔膜法と水銀法との比較

わが国のソーダ工業は生産、技術の面から見て、この10年間に飛躍的な進展を遂げた。特に、電解法では塩素系溶剤、塩化ビニールの生産の急速な伸びが塩素の需要の伸びに拍車をかけ、電解ソーダ工業を塩素工業と呼ばれるまでに進歩させた。その結果、昨年の塩ビ業界の一時的不況により若干その時期は遅れたが、本年度中には

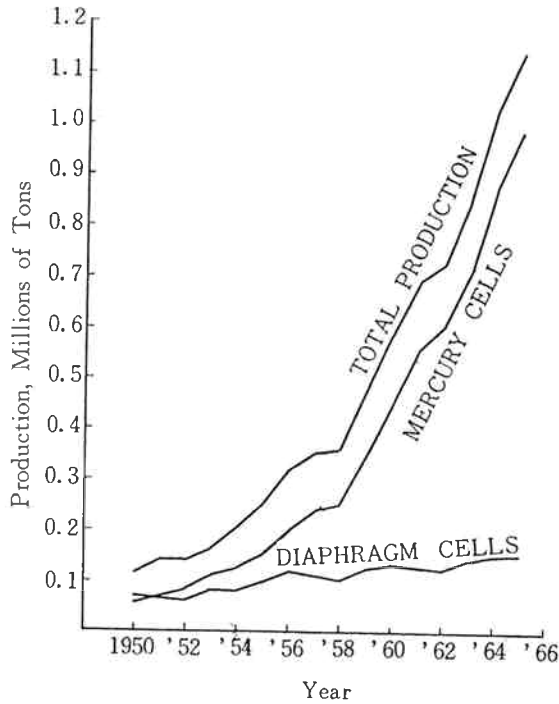


Fig. 1 Production of Chlorine in Japan from 1950~'66

カセイソーダの生産は完全にア法より電解法へ転換されるものと思われる。Fig. 1にわが国の塩素の生産推移を、Table 1にわが国のカセイソーダの製法別の生産推移を示す。これからもわかるように、わが国のカセイソーダの全生産量のうち電解法による生産比率は、1955年56%であったものが、1965年には96%という高い比率を示している。次に、電解法カセイソーダの中で水銀法、隔膜法の生産比率を眺めると、1950年には両法相半ばしているが、1955年以降隔膜法はほとんど横這いの状態である。一方、水銀法は電解法の生産の伸びの殆んどを分担して、1965年にはほぼ90%に近い生産比率となっている。

この生産の推移から直ちに隔膜法と水銀法との優劣を比較することはできないが、このような比率になった原因の一つとして、現時点では水銀法が電解ソウの性能およびカセイソーダの品質の面で隔膜法に優っているためといえよう。また、このような水銀法の台頭は、隔膜法の進歩したアメリカにおいても、近年見られる現象である。

次に、生産規模においてわが国の電解ソーダ工業を眺めてみると、昭和41年3月末現在で電解ソーダ工場の数は33社50工場の多きを数え、1工場当りの塩素生産能力は日産平均80トンに過ぎない。一方これを欧米の諸国、中でも世界一の塩素生産量を誇るアメリカと比較してみると、アメリカでは1964年において、電解ソーダ工場の数は27社80工場で、塩素生産能力は日産平均200トンと日本の約2.5倍の規模となっている。しかも、上位5社による生産能力の占有率は、日本ではわずか全体の27%に過ぎないが、アメリカでは63%と遥かに日本より大きい。

Table 1 Production of Caustic Soda in Japan

Year	Total, Tons	Process used, % of Tons		% of Tons in Electrolytic	
		Lime Soda	Electrolytic	Mercury	Diaphragm
1939	.....	63.8	36.2	.....	.....
1950	227,316	42.5	57.5	51.4	48.6
1955	525,359	44.8	55.2	60.5	39.5
1956	660,884	44.3	55.7	63.0	37.0
1957	647,323	37.7	62.3	68.5	31.5
1958	609,702	32.9	67.1	70.2	29.8
1959	761,374	28.7	71.3	73.2	26.8
1960	862,625	22.1	77.9	77.1	22.9
1961	940,339	16.0	84.0	80.9	19.1
1962	991,130	15.8	84.2	82.9	17.2
1963	1,125,080	12.8	87.2	83.1	16.9
1964	1,266,847	5.9	93.1	85.2	14.8
1965(est.)	1,352,000	3.7	96.3	90.	10.

しかし、さきにも触れたように日本やドイツでは水銀法が隔膜法に比べて遥かに多いのに、アメリカではいまだに隔膜法が69%、水銀法が29%と逆の比率となっていることは、電解法の発達の過程の違いによるもので興味深いことである。

以上、隔膜法と水銀法との比較を主として生産量の推移、生産能力の比率からのみ行ったが、両者の優劣を比較する場合には原料塩の品質、電力事情、製造原価ならびに製品の品質、用途などの多方面にわたって総合的に検討すべきであることはいうまでもない。また、現段階では、隔膜法は発達の限界にきていると見る人もあるようだが、

このことは非常に難しい問題を含んでいるので、別の機会にゆずることにする。

### 3. 当社における技術の進歩

当社における水銀法電解の技術の進歩を、これまでに発表された研究のいくつかからみてみよう。

1954年、東曹型電解ソウを工業化するに当り原田ら<sup>1)</sup>は10KA容量の試験電解ソウを製作し、水銀の流れ、電ソウにて生成するナトリウムアマルガムの分解（解コウ）、塩水中の不純物の操業におよぼす影響などについて中間試験を行なった。

一方、塩水中の不純物特に Mg および Cr, V, Mn などは、水銀電解ソウの中で陰極水銀上の水素過電圧を下げ水素を発生させ、電ソウの運転に大きな障害となる。したがって、塩水中の不純物の精製技術の水銀法電解における役割は、極めて大きいといわなければならない。当社においても、ア法および隔膜法における塩水精製技術をもとに、新しい水銀法塩水精製の技術の開発を進め当社独自の技術を確立した。<sup>2)</sup>

また、井本ら<sup>3)</sup>は塩水およびカセイソーダ中の不純物の微量分析方法、崎山ら<sup>4)</sup>の耐食金属材料に関する研究も、水銀電解技術の進歩に大いに貢献している。

この他、低電圧・大容量のシリコン整流器、塩素ガス圧送機としての鉄製ターボブロワ、湿り塩素ガスにすぐれた耐食性を有するプラスチックやチタンなどの採用、計装技術の進歩なども、当社の電解技術の進歩と密接な関係がある。

以下、東曹型電解ソウを中心に、当社における技術の進歩の過程ならびに現状について述べてみよう。

#### 〔1〕 塩水工程

##### 1) あゆみ

1956年、第一水銀電解工場の操業開始に際し、塩水工程は従来の隔膜塩水精製設備の増強を行ない、精製剤にアンモニアソーダ工場で作られる石灰乳とソーダ灰を用いて、水銀電解用の塩水を調製した。その当時の塩水中の不純物は Mg 2mg/l 以下、Ca 800~1,000mg/l であったが、Cr 濃度が石灰乳から混入により 0.03mg/l もあり、電解ソウの運転が不安定であった。

1957年、隔膜法カセイソーダの蒸発工程より得られる回収塩の有効利用を考え、水銀電解の原料塩として使用することを考えた。また、精製剤としては石灰乳を隔膜カセイソーダに切り替えることにより電解ソウの運転が安定した。

その後、水銀電解工場の増設に伴い、隔膜回収塩のみ

では原料塩が不足してきたので、1959年水銀電解専用の塩水プラントの建設に踏み切り、1960年完成以来、順調に運転を続けている。

##### 2) 原塩の精製

塩水の連続精製設備を計画するに当って、操業の安定化、設備費および精製剤費用の節減のため、原塩洗浄設備を設けた。

当初は、いわゆる「完全洗浄」方式と呼ばれるものであって、原塩中の Mg の 90% を粉碎、洗浄、分離により除去していた。しかし、原塩中の金属片、木片およびその他の固形異物のために、本方式は設備の修繕費がかさむなどの理由から、1964年の増設時に技術および経済面から再検討を行った結果、全面的に「簡易洗浄」方式に切り替えた。すなわち、粉碎しない原塩をスパイラル分級機にて洗浄用塩水と向流に流し、多段洗浄および分離を行う方式である。本方式による原塩中の Mg 洗浄率は70%程度である。

##### 3) 原塩の溶解

原塩の種類により溶解方式は異なる。隔膜回収塩および完全洗浄塩の場合は、いずれも塩の粒径が小さく、20~60メッシュであるので「溶解ソウ」方式を採用し、ソウ内の塩水上昇速度は 2m/hr 程度とした。

他方、簡易洗浄方式では、洗浄塩は粒径が原塩と大差ないので「溶解塔」方式を採用し、塔内の塩水上昇流速も 6~8m/hr とした。この溶解塔は新しく設計したもので、構造材料としては従来のコンクリート塩ビライニングを鉄板硬質ゴムライニングとした。

##### 4) 淡塩水処理

水銀電ソウより排出される淡塩水中には、塩素を溶解しているため、脱塩素を行う必要がある。脱塩素方法にもいろんな方式があるが、当社では、まず第一段に真空法を採用して、塩素ガスをできるだけ濃厚なガスとして回収し、これで完全に脱塩素されない分を空気吹込法により除去している。

また、塩水工程を循環している塩水の温度は、以前には塩水精製ソウの入口で、クーラーにより冷却を行っていたが、1964年の増設の際に、「自己蒸発」方式を採用して冷却および塩水工程における水バランスの調整を行っている。

#### 〔2〕 整流設備

隔膜電解工場では現在でも、1943年の建設当時の回轉變流機 (RC) および水銀整流器 (MR) を使用し

ているが、一基当りの電流容量が小さく、低電圧での効率が悪いことから、大電流・小数ソウという水銀電解には適していない。

1956年、第一水銀電解工場の新設に当り、当社では効率の点でRC、MRより優れている接触変流機(KU)2基を採用して、24KAの通電を開始した。しかし、KUは落雷などによる一次電圧の変動に弱く、雷雨期にはしばしば停止するという状態であった。

一方、半導体整流素子の進歩によりシリコン整流器(SiR)の開発がわが国でも進み、当社でも1959年第一水銀電解工場の際には、このSiRを採用した。

引続き、1961年の100KA電解ソウによる第二水銀電解工場新設の際には、一基の容量50KA、7,500KWのSiRを、さらに1964年には40KA 6,800KWの直落し式(66KVから170Vまで一段で変圧)のSiRを採用した。なお、第一水銀工場のKUも1964年にはSiRに更新した。

### 〔3〕 東曹型電解ソウ

1950年頃までは、わが国の水銀法電解ソウは古い型の大曹式またはクレープス(Krebs)式が大部分をしめていたが、前述のごとく第二次大戦後、ドイツの優秀な水銀法の電解ソウおよび工場がP Bレポートなどによって公開され、わが国においても新しい電解ソウに関する研究が盛んに進められ、世界的に見ても優秀なそしてユニークな電解ソウが次々に実用化された。

さて水銀法電解ソウは大きく分けると、水平型と直立型(タテ型)の二つに分類することができるが、現在実用化されている電解ソウは旭硝子(株)の水平回転式を除いて、そのほとんどが水平型傾斜ソウ式である。また、水平型傾斜ソウ式の中でも呉羽化学(株)の複曲式は特異な存在である。<sup>5)</sup> 東曹型電解ソウは Mathieson, Solvay, Hoechst-Uhde などの外国電解ソウと同様に水平型傾斜ソウ式に属するもので、全面裸鉄板の底板、側壁および陽極カバーがゴムライニングした鋼材を使用しコンパクトな構造となっている。その他、各所に新しい構造を採用して (イ)極間調節が容易である。(ロ)電ソウ電圧が低い。(ハ)電解ソウの運転、整備が容易であるなどの特徴を有している。

Table 2 に東曹型電解ソウの諸元について示す。東曹型電解ソウの歴史をみても判るように、水銀法電解ソウは最近ますます大型化、高電流密度化の傾向がある。Table 3 に世界的に有名な水銀法電解ソウのうち最新式のものの特性を示す。

### 〔4〕 電解ソウの工学的研究

#### 1) 水銀の流れ

陰極底板上の流れの状態を解明することは、水銀法電解ソウの設計ならびに操業の面ではもちろんのこと、電解設備(塩水および塩化物設備を除く)の建設費の15~20%をしめる水銀の保有量を低下させるためにも重要な問題である。

杉野<sup>6)</sup>は底板における水銀の流れに水理学における開きょの考え方を導入し、電場における水銀の性質の変化、濡れの生起などより詳細な研究を行ない、これらの結果を総合して底板の機械仕上に関して新しい知見を発表している。一方原田ら<sup>7)</sup>は全面鉄板における水銀の流れの性質を検討することにより、電解ソウにおける水銀保有量を求める近似式を実験により求め、設計、運転に関する指針を与えた。

その後、われわれはこれらの考え方を基礎にして現場電ソウにおいて底板の傾斜および水銀流量と水銀の厚さの関係性を求めた。また、アマルガム中のナトリウム濃度、底板の材質、構造、傾斜などと底板上のスケールの生成との関係についても検討したが、電解ソウの長期運転の上からも今後に残された点が多い。

#### 2) 水銀保有量

電解ソウ内を循環している水銀のうち約50%程度は底板上に、約25%は解コウ塔に、その他は電解ソウのエンドボックス、水銀ポンプ、配管などに存在する。したがって、これらの水銀保有量をできるだけ少くすることは電解ソウの設計上重要な問題である。電ソウ出口のアマルガム中のナトリウム濃度によって水銀の流量は決められ、これと底板の傾斜および巾により底板上の水銀の厚さは決ってくる。したがって、底板上の水銀量を小さくするためにはアマルガム濃度を高く、傾斜を大きくすることになるが、これにも限界がある。また電解ソウが大型化すると、一般に他の部分の保有量も相対的に小さくなる。

我々は当初の電解ソウの設計に当っては、各型の電解ソウについて水銀保有量の分布を調べることにより、水銀保有量の低下をはかると同時に、安定した操業も考慮していることはもちろんのことである。Table 4 に代表的電解ソウの水銀保有量を示す。

#### 3) 陽 極

今日実用化されている電解ソウではすべて陽極材料として黒鉛を使用しているが、黒鉛は消耗という宿命的欠点を持っている。したがって消耗しない電極として、白金被覆チタン電極などの研究も行われているが、現在では価格、製作上の問題があり実用化される段階まで来ていない。しかし、これが実現すれば食塩電解工業にとっ

ては画期的なものとなろう。

黒鉛電極の消耗は一般に、塩水中の硫酸根濃度および電解液の食塩濃度、温度ならびに pH に関係するので、これらの間の関係を求めることにより最適な硫酸根濃度、塩水の分解率などを求めることができる。また使用する電極の厚さは利用率の向上という面から見れば、で

きるだけ厚くすることが望ましい。

次に、陽極の形状、配列およびリードイン部の構造は電ソウ電圧の低下に関係してくるので、食塩電解においては重要な問題の一つである。水平式電解ソウの場合、陽極の下面から発生した塩素気泡は陽極に設けられた孔、または溝より逃がしてやるのが普通である。岡田ら<sup>7)</sup>

Table 2 Characteristics of Toyo Soda Mercury Cells

Cell type	TOSO I	TOSO IA	TOSO II	TOSO III	TOSO IIIA
Cell size, cathodic area (m <sup>2</sup> )	6.5	8.5	15	25.5	25.5
Rated ampares (K A)	32	32	60	140	140
Maximum ampares (K A)	34	40	70	150	150
Cathode width (m)	0.65	0.85	1.25	1.70	1.70
Cathode length (m)	10.0	10.0	12.0	15.0	15.0
Cath. cur. den. at rating (A/dm <sup>2</sup> )	49.2	37.6	40.0	55.0	55.0
Cell to cell voltage at rating (V)	4.2	4.1	4.1	4.2	4.2
Current eff. at rating (NaOH) (%)	95~96	95~96	95~96	95~96	95~96
Mercury pump, type	Cent.	Cent.	Cent.	Cent.	Cent.
Cell construction					
bottom	Bare steel	Bare steel	Bare steel	Bare steel	Bare steel
sides	Rub. covrd. stl.	Rub. covrd. stl.	Rub. covrd. stl.	Rub. covrd. stl.	Rub. covrd. stl.
top	Rub. covrd. stl.	Rub. covrd. stl.	Rub. covrd. stl.	Rub. covrd. stl.	Rub. covrd. stl.
Method of sealing top	C-clamps	C-clamps	C-clamps	C-clamps	C-clamps
Slope of cell bottom (mm/m)	6	6	6	8	8
Adjustable anodes, groups of	4	4	2	4	6
Anode dimensions					
width (mm)	400	400	385	400	270
length (mm)	630	830	600	830	820
thickness (mm)	75	75	75	75	100
Stems, made of	Brass	Brass	Brass	Brass	Brass
Number stems per anode	2	2	2	2	2
Number anodes per cell	24	24	60	72	108
Number anodes width of cell	1	1	2	4	6
Number anodes length of cell	24	24	30	18	18
Decomposer, type	Vertical	Vertical	Vertical	Vertical	Vertical
Useful height (m)	0.85	0.85	0.90	0.80	0.80
Useful diameter (m)	0.58	0.58	0.85	1.05	1.05
Decomposer graphite, wt. per cell, (kg)	260	260	590	800	800
Mercury, wt. per cell at rating (kg)	800	900	1,800	3,200	3,200
Material, cell to cell bus	Copper	Copper	Copper	Copper	Aluminum
Copper or Aluminum, wt. per cell (kg)	1,300	1,700	4,000	10,800	5,300
Short-circuiting switches	4	4	6	8	10
Constructed in	1956	1959	1960	1961	1964

**Table 3** Characteristics of various mercury cells

Manufactures Cell Type	Mathieson E-11	Solvay V-200F	De Nora 24×5	Hoechst-Uhde 31.5m <sup>2</sup>	Vickers-Krebs-BASF	Kureha HD-4	Toyo Soda TOSO IIIA
Cell size, cathode area (m <sup>2</sup> )	15.0	30.0	34.2	31.5	36.3	19.8	25.5
Current at rated capacity (KA)	125	160	200	189	150	150	140
Maximum Current (KA)	135	190	220	221	200	230	150
Cathodic current density							
at rated current (A/dm <sup>2</sup> )	83.0	53.4	58.5	60.0	41.3	75.7	55.0
at maximum current (A/dm <sup>2</sup> )	90.0	63.3	64.3	70.0	55.0	116.1	58.9
Cell voltage							
at rated current (V)	4.77	4.34	4.60	4.50	4.50	4.30	4.18
at maximum current (V)	4.90	4.56	4.73	4.73	4.60	4.92	4.20
Current efficiency (NaOH) (%)	95	95	95-97	95	95-96	95-95.5	95-96
Number of cells req'd	27	21	17	18	22	22	24
Power usage (DC) (kWH/t-Cl <sub>2</sub> )	3,795	3,453	3,660	3,580	3,580	3,420	3,325
Mercury inventory (kg/cell) at rated current	2,220	3,690	4,080	4,540	4,990	2,000	3,250
Cathode size, width (m)	1.22	1.29	1.77	2.25	1.54	1.20	1.70
Length (m)	12.3	23.26	19.30	14.0	23.5	16.5	15.0
Slope of cell bottom (mm/m)	6	6	6-7	5-6	5	14	8
Cell construction, bottom	Bare stl.	Bare stl.	Bare stl.	Bare stl.	Bare stl.	Bare stl.	Bare stl.
sides	Rub. stl.	Rub. stl.	Rub. stl.	Rub. stl.	Rub. stl.	Rub. stl.	Rub. stl.
top	Rub. stl.	Rub. stl.	Flex. Rub.	Rub. stl.	Rub. stl.	Rub. stl.	Rub. stl.
Mercury pump type	Cent.	Cent.	Cent.	Cent.	Cent.	Bucket	Cent.
Decomposer type	Horizontal	Horizontal	Vertical	Horizontal	Horizontal	Vertical	Vertical

**Table 4** Weight of Mercury required

Type of Cell	for 100 t/d chlorine-plant Wt. of Hg, Tons
Mathieson E-11	59.0
Solvay V-200F	77.5
De Nora 24×5	67.5
Hoechst-Uhde 31.5m <sup>2</sup>	88.0
Vickers-Krebs-BASF	110.0
Kureha HD-4	44.0
TOSO IIIA	75.0

は加工方法による塩素の過電圧の相違について基礎的な研究を1958年に発表している。我々も2~3KAの小型電解ソウを用いて、広い電流密度の範囲で塩素過電圧の測定を行った結果、発生した塩素ガスをできるだけ小さい気泡の状態ですぐに逃がしてやるためには孔加工をできるだけ多く行なってやるのが、最も有効であるという結論を得た。もちろん孔の数、面積には限度があり、加工法についても十分考慮すべきことはいまもない。

黒鉛陽極へのリードイン部には東曹型電解ソウでは銅合金の棒を使用しているが、黒鉛陽極とこの棒（陽極棒）との接触抵抗をできるだけ小さくするため、当初は鉛を介してネジ込んでいたが、現在では鉛をやめて直接ネジ込む方式を採用している。ここで問題となるのが、ネジ部への塩水の浸透によるネジ部の腐食である。これを防ぐためには、黒鉛のネジ部に不浸透処理を施している。処理方法については、材料および条件について長期にわたって検討を行い、現在では満足すべき結果を得ている。

#### 4) 解コウ塔

アマルガムの解コウ装置は水平式と塔式（タテ型）の二種類があるが<sup>5)</sup>、東曹式電解ソウではタテ型を使用している。特に電解ソウが大容量となると、解コウ塔の径も大きくなるため水銀の流下が片寄るいわゆる片流れの現象が起きやすくなる。われわれは大型解コウ塔を設計するに当たり塔頂に設けた分散板の構造、および解コウ材の撰定に留意している。

日根ら<sup>8)</sup>は電気化学の立場から解コウ塔を化学工学における充填塔の考え方をを用いて、解コウ塔の設計基準を与えている。われわれもこの考え方に基ずいて、種々の

解コウ材について水銀流量と総括物質移動係数との関係を求め、塩化鉄処理黒鉛粒は解コウ能力が経時的に低下するという欠点を有するので、これに代るものとして混合充填材を採用している。

### [5] 電ソウ電圧

電解ソウの電圧は一般に次の式で表わされる。

$$V = \alpha + \beta D_A \quad \text{または} \quad V = \alpha + \beta D_K$$

ここで、 $V$ は電ソウ電圧 (Volt),  $D_A$  および  $D_K$  はそれぞれ陽極および陰極の電流密度 ( $A/dm^2$ ),  $\alpha$ ,  $\beta$  はその電ソウ特有の定数である。特に  $\beta$  は一般に「電圧勾配」と呼ばれ、電ソウの特性を表わす重要な因子である。Fig. 2 に代表的な水銀法電解ソウの電流密度-電圧特性を示した。

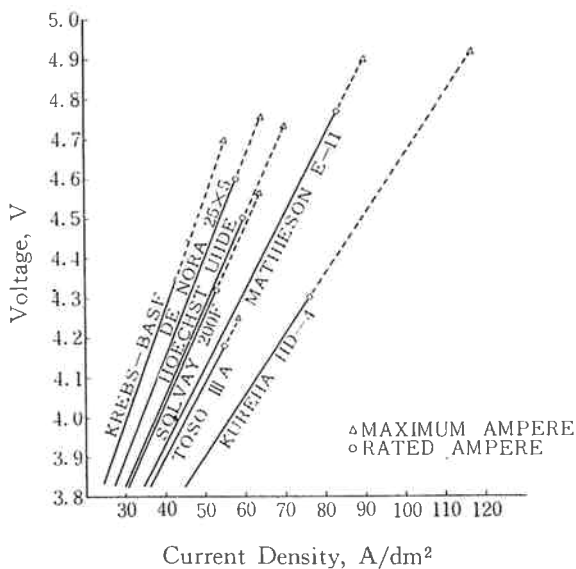


Fig. 2 Volt-current density characteristics of various mercury cells

また、電圧 $V$ は理論分解電圧、過電圧、塩水抵抗による電圧、導体・接触抵抗による電圧の四つの因子から構成されている。<sup>5)</sup> 東曹型電解ソウのうちⅢ, ⅢA型では特に塩水抵抗をできるだけ下げる目的で数多い陽極をいくつかのグループごとに、単時間で正確に調節できるような極間調節装置ならびに調節方法を採用した。また導体として、銅より経済的なアルミニウムブスパーを全面的に採用して導体抵抗による電圧降下を小さくし、各部の接触抵抗も前述の陽極棒の直接ネジ込み方式、アルミニウムブスパーの溶接接続などにより減少した。

### [6] 製品処理

#### 1) 塩素ガスの精製

電解ソウから発生した塩素ガスは  $60\sim 70^\circ C$  にて水蒸気を飽和し、食塩をミストの形で同伴している。水蒸気の一部は配管の途中で一部塩素水としてドレンとなるが、まず充填塔式の水洗冷却塔にて食塩の除去および冷却が行われ  $20\sim 40^\circ C$  となる。更に二次クーラーにより冷却して水分を減少し、シリーズに乾燥塔3基を通して濃硫酸により水分  $0.1g/m^3$  にする。この程度に乾燥することにより乾燥塔以降の輸送機、配管その他の機器の材質に鉄の使用が可能となる。また、乾燥塔を出た塩素ガス中にはミスト状の硫酸を  $10\sim 20 mg/m^3$  含んでいて、圧送機の運転にトラブルを起すので、コークスを充填したミストセパレータにより  $5 mg/m^3$  以下になるようにミストを除去している。

湿った塩素ガスはチタン、ジルコニウムなどの特殊金属材料を除いて、ほとんどの金属を激しく腐食するので、その配管およびクーラーの材質の選定は大切である。したがって、塩化ビニール、ポリエステル樹脂が実用化される前は湿り塩素ガスの配管、塔、タンク類には磁製またはカーベイト製のものを使用していたが、最近では殆んど軽量、安価な塩ビなどの合成樹脂が使用され、一方熱伝導性を要求されるクーラー類にはチタン製のプレート式または多管式のものを使用している。

#### 2) 塩素ガスの輸送

塩素ガスの輸送機は、湿り塩素用と乾燥塩素用の二種類に分けられる。当社の場合、湿り塩素ガス用には磁製のファンブロウを使用していたが、磁製は衝撃に弱く、しかも製作上羽根の形状、大きさに制限があり風圧を高くしようと思うと、いきおい多段または高速度となり、また1台の容量にも制約がある。しかし羽根の材質としてチタンが使用できるようになり、1964年第二水銀工場の増設の際には、風量  $1,500m^3/hr$ , 風圧  $1.5m$  を単段でさせるチタンブロウを採用した。

一方、乾燥塩素ガスの輸送機としては長年鉄製のナッシュポンプを使用してきたが、濃硫酸を媒液として使用しているためセパレータを数段使用しても相当量の硫酸がミストとして飛んで行く。しかし最近、無給油のコンプレッサーや鉄製のターボブロウがメーカーとユーザーの共同研究により開発された。特に鉄製ターボブロウは風圧、風量によって若干異なるが、大容量の圧送機として多くの電解工場で使用されるようになった。当社でも1964年の増設の機会にわが国最大の  $250 t/d$ , 吐出圧力  $1.1kg/cm^2G$  のターボブロウを採用し、このブロウ1台にて全量の塩素ガスを塩素消費各工場に供給してい

る。なお、このブロウを使用するに当っては塩素ガスの乾燥度の向上、硫酸ミストの完全な除去が大切であることはいままでもない。

3) 水素ガスの精製

解コウ塔から発生する水素ガスは80~90°Cの温度にて、水蒸気および水銀蒸気を飽和し、カセイソーダのミストを含んでいるので、まず各塔出口のクーラーにて30~40°Cに冷却して水銀の回収を行ない、さらに全量を充填塔式の水洗塔にて冷却を行ない、解コウ塔より排出される水銀はほとんど完全に回収している。

[7] 計 装

塩素—アルカリ工業では、取り扱う物質が塩素、水素、塩酸、硫酸、食塩などすべて腐食性、爆発性が大きいものが多い。また電ソウ室は大電流を通していているので強力な磁場となっている。したがって、他の工業と比較して検出端の型式、材質の撰定が難しく、計装化が遅れているのが現状である。

当社水銀電解工場の計装の歴史をふり返ると、まず1956年電解ソウへの供給塩水のpH調節に自動調節計を導入したことに始る。当時は添加方法などに未知の点が多く、相当の苦勞をしたものである。その後、計装技術の急速な進歩に伴って、塩水、電解、塩化物の各工場に多くの制御方法、監視計器が採用されたが、そのうちで特筆すべきものとしては、塩水工場における精製剤の自動添加、精製塩水のpH調節、サイクレータ出口塩水の濁度監視、電解工場における塩素ガス中の水素分析計、解コウ用水のAN信号（電流と電ソウ数の積）による比率制御、合成塩酸工場における原料ガスの比率制御沸点式濃度計による塩酸濃度の制御などが挙げられる。また、1964年の増設時には簡単な計算機の採用による塩素ガスの消費各工場への配分の監視も、将来の電解工場全体の計算機による最適制御への足掛りを得たものとして注目したい。その他、今後の電解工場の計装化の課題として各種分析計の実用化も大きな課題の一つと考える。

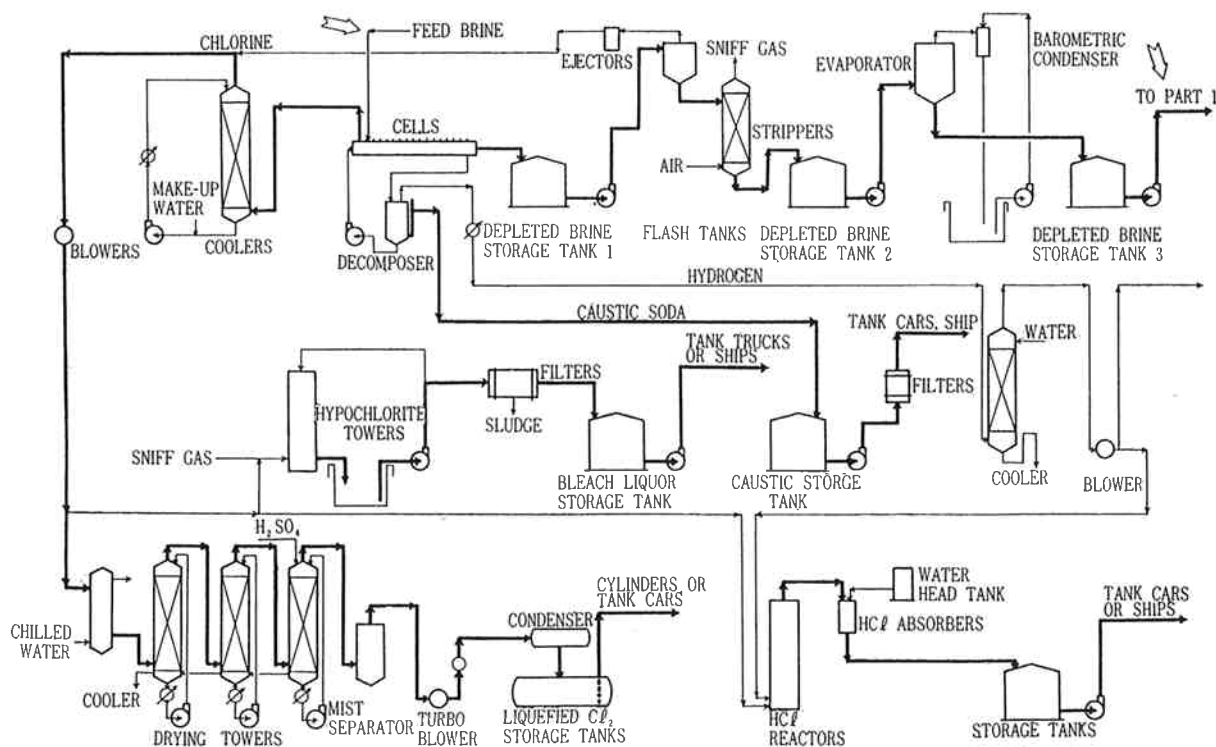


Fig. 3 Flow Sheet for the Production of Chlorine Gas and Caustic by Toyo Soda Cell

4. 水銀法電解工場の基本設計

電解工場の設計に当っては、その設備能力の如何に拘わらず、経済計算による設備、運転の最適化が必要であることはいままでもない。東曹型電解ソウも100kAのⅢ型電ソウ、140kAのⅢA型電ソウを完成し、さらに

200kA電解ソウの建設も近いものと考えているが、これまでの電ソウのスケールアップの資料を基にして最適設計を行なっている。

[1] 経済電流容量<sup>9)</sup>

ある生産量を要求される電解プラントを考えると、



そのプラントの能力は電解ソウの数と電流の積によって決められ、この場合の最も経済的な電流を経済電流量と呼ぶことにする。

今、電流  $I$  の電解ソウ、 $n$  ソウを建設するに要する費用  $M_m$  は次の式で表わせる。

$$M_m = F(I) \cdot n [1 + m(\frac{1}{2} + T)] \dots \dots \dots (1)$$

但し、 $m$  は半年ごとの金利、 $T$  は償却年限、 $F(I)$  は個々の設備の建設費を電流  $I$  の関数として表わしたものである。

次に  $T$  年間に支払うべき電力料金の総計  $M_p$  は (2) 式で示される。

$$M_p = [kV\varepsilon\omega T/\eta] \cdot I \cdot n \dots \dots \dots (2)$$

ここで  $V$  は電ソウの電圧、 $\varepsilon$  は稼働率、 $\omega$  は電力料金、 $\eta$  は整流器の変流効率、 $k$  は定数である。

また  $T$  年間に支払われる労務費  $M_L$  も電流  $I$  の関数として近似すれば

$$M_L = G(I) \dots \dots \dots (3)$$

故に  $T$  年間に支払われる総経費  $M_t$  は (4) 式となる。

$$M_t = M_m + M_p + M_L \dots \dots \dots (4)$$

(4) 式を  $I$  で微分して  $dM_t/dI = 0$  となる  $I$  が求める経済電流量である。東曹型電解ソウについて、プラント

の生産能力による経済電流範囲を求めた結果を Fig. 4 に示した。

また、この結果から経済電流範囲における電解プラントの建設費は「生産量の0.7乗に比例する」、ことがわかった。

〔2〕 経済電流密度

経済電流量を求める場合、個々の設備の建設費  $F(I)$  を  $I$  の関数として数式化するに当たっては個々の設備はその時点において、最も経済的に設計されたものでなければならない。それらのうちで、電解ソウおよび直流導体のブスバーについては「経済電流密度」という概念が用いられている。これらについては杉野<sup>4)</sup>により算出式が提出されている。

最近の傾向として電解ソウは大容量、高電流化されているが、東曹型電解ソウの電流密度も I 型における  $40 \text{ A/dm}^2$  より III A 型の  $60 \text{ A/dm}^2$  と変化している。

一方、ブスバーは銅の場合  $100 \sim 120 \text{ A/cm}^2$  であったが、アルミでは  $50 \sim 60 \text{ A/cm}^2$  に経済的な電流密度がある。

〔3〕 塩水分解率

電解ソウにおける塩水中の食塩分解率を変えることにより、電ソウ電圧、陽極消耗量、塩水精製剤の量および塩水輸送システムの所要動力などが変わってくる。また塩水精製設備を新設する場合には、その設備の償却等の固定費を考慮した年間総経費を塩水分解率の関数として表わしこれから年間総経費が最小となる塩水分解率を求めることができる。

年間経費の各因子を当社における条件で計算した結果では、現在のところ最も経済的な塩水分解率として  $15 \sim 20\%$  という値を得た。特に塩水精製設備を新設する場合は分解率は高い方が有利になる。

一方、柴田<sup>10)</sup> は呉羽型電ソウの高電流密度運転における電流密度と塩水量の比について述べているように、高電流密度が有利となる場合には電解ソウの温度が上昇しすぎるので、塩水分解率を下げた運転をすることになる。

5. む す び

当社の水銀電解は操業を開始して以来10年間、技術の開発および蓄積を行なって、現在では当社の技術も世界のトップレベルの技術水準に到達した。

今後、さらに当社の水銀電解技術を発展させ、技術水準を向上させるためには、次の課題を解決して行かねばならない。

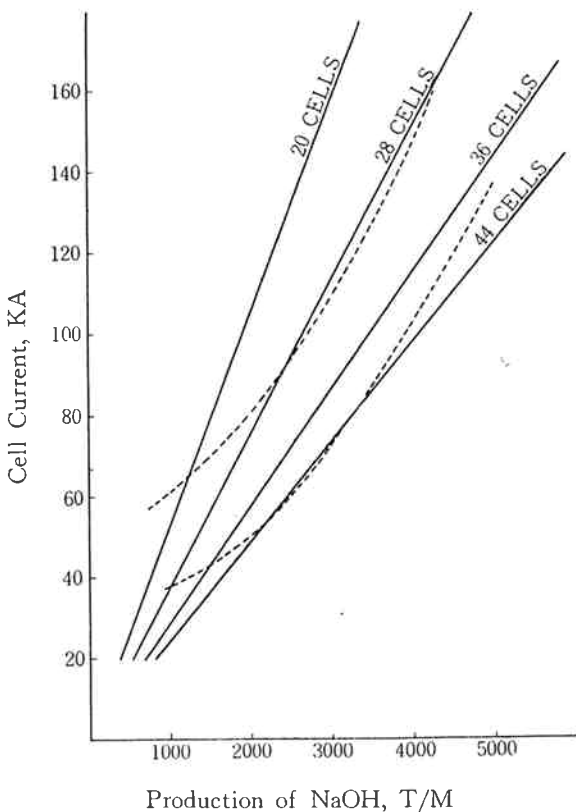


Fig. 4 Economical Ampere Range of Toyo Soda Mercury Cell

〔1〕カセイソーダと塩素のバランス

余剰カセイソーダの炭酸化  
塩安より塩素の回収  
副生塩酸から塩素の回収（空気酸化法、電解法、  
オキシクロリネーション法）

〔2〕電解ソーダ技術の輸出

〔3〕技術的問題

新規構造材料の導入（プラスチックおよび特殊  
金属）  
ユニークな電極材料（白金チタン電極）  
水銀原単位の向上（水銀の回収）  
電解ソウの無人運転化（プログラム制御および計  
算制御）

山崎, 矢守, 大野: 同誌 4, 89 (1960)

3) 井本: 同誌 1, 82, 153 (1957)

高木, 井本: 同誌 2, 30 (1958), 3, 47, 57  
(1959)

4) 崎山, 森中: 同誌 1, 97 (1957), 2, 2 (1958)

崎山, 藤本, 藤井: 同誌 2, 2 (1958), 3, 14  
(1959), 5, 64 (1961), 6, 2, 7, 11 (1962)

5) 電気化学協会編 電気化学便覧(新版) P.756~760

6) 杉野: 「水銀法食塩電解に関する研究」日本ソーダ  
工業会 (1958)

7) 岡田, 吉沢, 日根, 竹原: 電気化学 26, 167, 211  
(1958)

8) 日根他: 電気化学 27, 531 (1959), 28, 7, 50,  
277, 333, 381, (1960)

9) 杉野, 原田: 「電解ソウ容量の決定に関する一試算」  
昭和36年電解ソーダ工業技術全国大会 (高松)

10) 柴田: 化学工学 27, 52 (1963)

文 献

1) 原田, 佐古, 嘉藤: 東洋ソーダ研究報告 1, 39,  
49 (1957)

2) 内野, 矢守: 同誌 1, 54 (1957), 2, 53 (1958)